

Attorney's Docket No. 5576-131

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Maeda et al.
Appl. No.: 09/631491
Filed: August 3, 2000
For: HYDROGEN ABSORBING ALLOY AND NICKEL-
METAL HYDRIDE RECHARGEABLE BATTERY

Group Art Unit: 1742

COY



December 18, 2000

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed are certified copies of the following priority Applications:

Japanese Application No. 221990/1999, filed August 5, 1999; and

Japanese Application No. 2000-189040, filed June 23, 2000

Respectfully submitted,

Melissa B. Pendleton

Melissa B. Pendleton
Registration No. 35,459

ALSTON & BIRD LLP
Post Office Drawer 34009
Charlotte, NC 28234
Tel Charlotte Office (704) 331-6000
Fax Charlotte Office (704) 334-2014

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner For Patents, Washington, DC 20231, on December 18, 2000

Grace R. Rippy
Grace R. Rippy



PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: June 23, 2000

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2000-189040

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

July 28, 2000

RECEIVED
DEC 27 2000
TC 1700 MAIL ROOM

Commissioner,
Patent Office Kozo OIKAWA
(seal)

Certificate No. 2000-3059658



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 6月23日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-189040

出 願 人
Applicant(s):

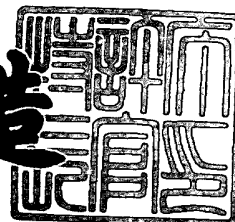
信越化学工業株式会社

RECEIVED
DEC 27 2000
TO ITG MAIL ROOM

2000年 7月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3059658

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000593

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01M 4/38

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府二丁目 1 番 5 号 信越化学工業株式
会社 磁性材料研究所内

【氏名】 新谷 尚史

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府二丁目 1 番 5 号 信越化学工業株式
会社 磁性材料研究所内

【氏名】 島 聡

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府二丁目 1 番 5 号 信越化学工業株式
会社 磁性材料研究所内

【氏名】 前田 孝雄

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【選任した代理人】

【識別番号】 100114591

【弁理士】

【氏名又は名称】 河村 英文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素吸蔵合金及びニッケル水素二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 CaCu_5 型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金において、 MmNi_5 系（式中、 Mm はミッシュメタルを表す。）に属し、 Mm 中の La 量が 75～95 重量%であり、かつ、合金中の Ni に対する Co 置換比が 0.55～0.65 原子比でかつ、 Mg または Ca が合金中に 0.1～1 重量%含有することを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項 2】 上記 Mm 中の La 以外の希土類元素が、5～15 重量%の Ce と、0～5 重量%の Pr と、0～5 重量%の Nd を含む請求項 1 に記載の水素吸蔵合金。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の水素吸蔵合金を電極に用いたニッケル水素二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に、ニッケル水素二次電池に用いられる負極用の水素吸蔵合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ニッケル水素二次電池において、負極に用いられる水素吸蔵合金として、従来から La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 等の希土類元素の混合物であるミッシュメタル（以下、「 Mm 」という。）とニッケルの一部を種々の元素で置換したニッケル基合金が広く用いられている。

その中でコバルトを含有した合金は、水素吸蔵量が比較的多く、水素を吸蔵したときの微粉化がしにくく、アルカリ中での耐食性に優れ、ニッケル水素二次電池の負極に使用した場合に電池の寿命を長くする効果があることがわかっている。

しかし、さらに高容量化するためには、コバルトの置換はできるだけ少ない方が

よいことがわかっている。この理由は、Ni に対する置換量が少ない方が水素の吸蔵サイトの歪みが小さくなり、結果として多くのサイトに水素が入るので吸蔵量が大きくなるものと考えられる。しかし、単にコバルト含有量を減少させると、吸蔵量や放電容量は増加するものの電池のサイクル寿命が低下してしまう問題があった。この原因としては、先に述べたように微粉化が促進するに加えて、合金表面の耐食性が低下するために、合金表面の腐食が進行し負極が電池内の電解液を取り込んで、ドライアウトが起こり電池容量が低下してしまうためである。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これら従来技術の課題を解決するもので、微粉化を抑制し、耐食性を向上させるだけではなく、コバルト含有量をコントロールし高容量化を図り、従来と同程度以上のサイクル寿命特性を示す水素吸蔵合金を提供するものである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、La 量が比較的多く、アルカリ土類金属Mg又はCaを不純物以上で比較的少ない量を合金中に含有させると共に、更に合金中のコバルト量をコントロールすることで、従来では不可能であった、高容量でサイクル寿命特性に優れた水素吸蔵合金を提供する。本発明は、具体的には、CaCu₅型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金において、MmNi₅系に属し、Mm中のLa量が75～95重量%であり、かつ、合金中のNiに対するCo置換比が0.55～0.65原子比でかつ、MgまたはCaが合金中に0.1～1重量%含有することを特徴とする水素吸蔵合金にある。また、これらの水素吸蔵合金を電極に用いたニッケル水素二次電池を提供する。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明のAB₅型水素吸蔵合金は、微粉化を抑制しながら高容量化するため、合金中にMg又はCaを0.1～1.0重量%含有させ、さらに、水素吸蔵量を増加させるためと水素平衡圧をコントロールするために、水素吸蔵合金のMm中

のLa量を75～95重量%とすることによって、従来の合金に比較して、高容量で、微粉化が抑制されて、しかも、高率放電特性を改善し、さらに、合金中のNiに対するCo置換比が0.55～0.65原子比含有させることにより、高容量であっても耐微粉化性を向上させつつ、合金の耐食性を向上させることができる。

また、本発明のAB₅型水素吸蔵合金は、構成する残部を、A側ではLa以外の希土類、B側をNi、Co等の遷移金属から構成する。

本発明で用いるAB₅型水素吸蔵合金は、CaCu₅型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金が好ましい。CaCu₅型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金は、断面の組織観察では一部に偏析相を確認しながらも、XRDでの回折パターンでCaCu₅型を示す合金相をいう。

【0006】

本発明の水素吸蔵合金は、合金中のNiに対するCo置換比が0.55～0.65原子比でかつ、MgまたはCaが合金中に0.1～1重量%含有する特徴をもつ。Mg又はCa含有量が、0.1重量%より少ない場合は微粉化抑制の効果が小さく、1.0重量%を超えると水素吸蔵量が低下しすぎてしまう。またCo原子比が0.55より少ない場合は耐食性向上の効果が小さく、0.65を超えると水素吸蔵量が低下しすぎてしまう。

【0007】

さらに、本発明は上記のように比較的少量のMg又はCaを含有させかつNiの一部をCoで置換させることにより、従来なし得なかった高容量と長寿命化を達成した。さらに、本発明では、Mm中のLa量を高め、また、Ceを5～15重量%、Prを0～5重量%、Ndを0～5重量%含有することがよい。また、Mg又はCaを含有するためにも、B側のNiサイトを化学量論比5以上（ブリッチ）とすることが望ましい。

【0008】

本発明の水素吸蔵合金は、以下のようにして得ることができる。

所定量の各元素を秤量し、高周波溶解炉にてArガス等の不活性ガス（200～1500 Torr）中で溶解する。このときMgやCaなどの蒸気圧の高い元素を

入れる場合には合金を構成する他の元素との合金を用いる。溶解後、1300～1600℃で鉄製鑄型などに鑄込みインゴットを作製する。また特に必要な場合は、Arガス等の不活性雰囲気下（600～1500 Torr）で800～1200℃で5～20時間熱処理を行う。

上記方法で作製した水素吸蔵合金を、Ar等の不活性雰囲気下で衝撃式または磨砕式粉砕機またはジェットミルなどの粉砕機にて平均粒径4～70 μm になるよう粉砕して本発明の水素吸蔵合金を得ることができる。

【0009】

このようにして得られた水素吸蔵合金粉末は、既知の方法、たとえば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等のセルロース類、PTFE、ポリエチレンオキサイド、高分子ラテックス等のバインダーを用いて混練させペースト化し、ニッケル発泡体、ニッケル繊維体等の三次元導電支持体、パンチングメタル等の二次元導電支持体に充填することによって電極とすることができる。該バインダーの使用量は、合金100重量%に対し、0.1～20重量%をもちいるとよい。

更に必要により、カーボングラファイト、Ni、Cu粉末等の導電助剤を合金に対し0.1～10重量%添加してもよい。

本発明の水素吸蔵合金を負極用電極として使用したアルカリ電池は、低コバルトであっても、サイクル寿命が長く、高率放電特性および低温時における放電特性が優れている。

【0010】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1～7、比較例1～10

Mm、または、La、Ce、Pr、Ndの各元素と、Ni、Co、Mn、Al、の各元素、及び、Mgを表1および表2の組成になるよう秤量した。このとき、Mgは、Mg-Ni合金を用いた。高周波溶解炉により加熱溶解し、鉄製鑄型に鑄造して各インゴットを得た。

そのインゴットをAr雰囲気下で1050℃において6時間熱処理をおこない、粉碎機にて平均粒径が50 μ mになるよう粉碎し、水素吸蔵合金粉末を得た。合金粉末をXRDで測定したところ、CaCu₅型結晶構造を表していた。

【0011】

この粉末10gに対し3重量%のポリビニルアルコール（平均重合度2000、けん化度98モル%）の水溶液を2.5gの割合で混合してペースト状とし、このペーストを発泡状ニッケル金属多孔体内に30vol%充填、乾燥後、加圧成形して厚さ0.5～1.0mmの極板を制作し、次いでリード線を取り付けて負極とした。

正極には焼結式電極を用いて、ポリプロピレン製セパレータを介して負極と張り合わせ、6N-KOH電解液に浸漬して電池を作製した。

【0012】

微粉化維持率の測定

得られた電池についてまず、20℃にて負極容量に対し0.3C（90mA/gで4時間）で120%充電、30分休止後、0.2C（60mA/g）で電池電圧が0.6Vになるまで放電した。このサイクルを20回繰り返した後、微粉化の進行具合を観測するために、電極を分解し、合金粉を水中で超音波ホーンにて集電体から分離し、充放電後の粒度分布をマイクロトラックにて測定し、平均粒径D₅₀ μ mを得た。なお、D₅₀は、粒度分布を測定した場合に、個々の粒子径を検出したときの頻度累計において、小径粒子から累積加算した値が分布全体の50%にあたる粒子径をD₅₀と定義するものである。

微粉化維持率(%) = {(充放電後(20サイクル)粒度) / (充放電前粒度)} × 100

【0013】

サイクル寿命

高率放電容量を確認後、20℃にて負極容量に対し0.3C（90mA/gで4時間）で120%充電、30分休止後、0.2C（60mA/g）で電池電圧が0.6Vになるまで放電する充放電サイクルを200サイクル行い、放電容量の維持率（サイクル寿命）を下記の式により求めた。

維持率(%) = {(200サイクル後の放電容量) / (20サイクル後の放電容量)} × 100

【0014】

容量（放電容量）

水素吸蔵合金粉0.5とNi粉1.5を乾式混合後、 $\phi 20\text{ mm}$ 金型で成形し、 0.5 C （ 150 mA/g で2.5時間）で125%充電し、10分間休止した後 0.5 C （ 150 mA/g ）で 0.6 V （ Hg/HgO ）になるまで放電し、これを10回繰り返した後の容量を示した。

【0015】

以上の結果を表1と表2に示す。

表1に示すように、Mgを添加し、Coを0.65原子比以下とすることで、容量をアップでき、さらに0.55原子比以上とすることで、サイクル寿命と微粉化の進行を抑制した合金が得られる。表2に示すように、Laが95重量%を上回ると、容量は頭打ちとなり、サイクル寿命が低下し、微粉化が進行する。また、Laが75重量%を下回ると、容量が低下してしまう。つまり、容量・寿命・微粉化維持に優れた領域としてLa75～95重量%、Co0.55～0.65原子比となる。

【0016】

【発明の効果】

本発明の水素吸蔵合金は、アルカリ蓄電池の負極として使用した場合、電池の高容量化と長寿命を両立を可能にし、また、従来の合金では得られなかった高容量化と耐微粉化、耐食性を兼ね備えた水素吸蔵合金を提供できた。

【0017】

【表1】

	L m*1 (原子比)	Ni (原子比)	Co (原子比)	Mn (原子比)	Al (原子比)	B/A比 (原子比)	Mg (重量%)	容量*3 (mAh/g)	サイクル寿命 (%)	微粉化維持率*3 (%)
実施例1	1.00	3.95	0.65	0.30	0.30	5.20	0.25	340	93	137
実施例2	1.00	4.00	0.60	0.30	0.30	5.20	0.25	350	90	130
実施例3	1.00	4.05	0.55	0.30	0.30	5.20	0.25	350	88	130
比較例1	1.00	3.90	0.70	0.30	0.30	5.20	-	315	90	130
比較例2	1.00	3.95	0.65	0.30	0.30	5.20	-	320	83	130
比較例3	1.00	4.00	0.60	0.30	0.30	5.20	-	323	77	125
比較例4	1.00	4.05	0.55	0.30	0.30	5.20	-	328	73	115
比較例5*2	1.00	4.10	0.50	0.30	0.30	5.20	-	330	69	100
比較例6	1.00	3.90	0.70	0.30	0.30	5.20	0.25	325	97	140
比較例7	1.00	4.10	0.50	0.30	0.30	5.20	0.25	350	83	120

*1 L mはすべてLa90-Ce10 (重量%) である。

*2 微粉化維持率は比較例2を100として表した。

*3 ペレット電極容量

【0018】

【表2】

	La (重量%)	Ce (重量%)	Pr (重量%)	Nd (重量%)	B/A比 *4	Mg (重量%)	容量 (mAh/g)	サイクル寿命 (%)	微粉化維持率*2 (%)
実施例4	95	3	1	1	5.20	0.25	350	88	130
実施例5	90	8	1	1	5.20	0.25	350	90	130
実施例6	85	12	2	1	5.20	0.25	345	92	130
実施例7	75	20	3	2	5.20	0.25	340	92	130
比較例8	100	0	0	0	5.20	0.25	350	75	110
比較例9	70	24	4	2	5.20	0.25	330	92	130
比較例10	65	28	4	3	5.20	0.25	320	93	130

*2 微粉化維持率は比較例2を100として表した。

*4 B側組成はすべて $\text{Ni}_{14.00}\text{Co}_{0.60}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.30}$ である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微粉化を抑制し、耐食性を向上させるだけではなく、コバルト含有量をコントロールし高容量化を図り、従来と同程度以上のサイクル寿命特性を示す水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 La量が比較的多く、アルカリ土類金属Mg又はCaを不純物以上で比較的少ない量を合金中に含有させると共に、更に合金中のコバルト量をコントロールすることで、従来では不可能であった、高容量でサイクル寿命特性に優れた水素吸蔵合金を提供する。具体的には、 $CaCu_5$ 型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金において、Mm中のLa量が75～95重量%であり、かつ、合金中のNiに対するCo置換比が0.55～0.65原子比でかつ、MgまたはCaが合金中に0.1～1重量%含有することを特徴とする水素吸蔵合金を提供する。

【選択図】 なし

特2000-189040

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-189040
受付番号	50000787997
書類名	特許願
担当官	第五担当上席
作成日	平成12年 6月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年 6月23日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社